

PCT/PTO 09 DEC 2004

10/517330 #2



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 25 773.6  
**Anmeldetag:** 10. Juni 2002  
**Anmelder/Inhaber:** Heraeus Tenevo AG,  
Hanau/DE  
**Bezeichnung:** Jacketrohr aus synthetisch hergestelltem Quarz-  
glas  
**IPC:** C 03 B 37/012

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 17. April 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**

Der Präsident  
Im Auftrag

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



## Patentanmeldung

Heraeus Tenevo AG

### Jacketrohr aus synthetisch hergestelltem Quarzglas

5

Die Erfindung betrifft ein Jacketrohr aus synthetisch hergestelltem Quarzglas als Halbzeug für die Erzeugung einer äußeren Mantelglasschicht einer optischen Faser.

Die Herstellung von Lichtleitfaservorformen für kommerzielle Anwendungen erfolgt im wesentlichen nach den bekannten OVD- (Outside-Vapor-Deposition), MCVD- (Modified-Chemical-Vapor-Deposition, PCVD- (Plasma-Induced-Chemical-Vapor-Deposition) und VAD- (Vapor-Axial-Deposition) -Verfahren. Bei diesen Verfahren wird zunächst ein Kernstab hergestellt, der im wesentlichen den Kern und den optisch wirksamen Teil des Mantels der späteren Lichtleitfaser bildet. Der optisch wirksame Mantelbereich der Lichtleitfaser wird im Folgenden als „innerer Mantel“ bezeichnet.

Typische Durchmesserhältnisse von Kernstab- zu Kerndurchmesser liegen zwischen 2 und 6. Dieses Durchmesser Verhältnis ist als sogenanntes „ $d_M/d_K$ -Verhältnis“ bekannt, wobei  $d_M$  der Durchmesser des Kernstabs ist und  $d_K$  der Durchmesser des Kerns. Da kommerziell verwendete Monomode-Lichtleitfasern typische Kerndurchmesser von ca. 8  $\mu\text{m}$  bis 9  $\mu\text{m}$  und einen Faserdurchmesser von 125  $\mu\text{m}$  aufweisen, muss weiteres Quarzglas auf den Kernstab aufgebracht werden, um diese geometrischen Verhältnisse zu erreichen. Dieses weitere Quarzglas bildet einen „äußeren Mantel“ der Faser und wird auch als „Jacket“ bezeichnet.

Bei einem typischen  $d_M/d_K$ -Verhältnis von 4 trägt der Kernstab lediglich knapp 10 % zum gesamten Faserquerschnitt bei, die restlichen 90 % stammen vom Jacketmaterial. Im Hinblick auf eine Kostenoptimierung der Vorformherstellung sind

daher die Kosten für die Herstellung und das Aufbringen des Jacketmaterials von zentraler Bedeutung. Die Qualität des Jacketmaterials ist im Wesentlichen für die mechanische Festigkeit der späteren Lichtleitfaser von Bedeutung, während der Einfluss auf die optischen Eigenschaften bisher nur eine untergeordnete Rolle spielte.

Das Jacketmaterial wird üblicherweise in Form eines Überfangrohres aus Quarzglas oder aus porösem  $\text{SiO}_2$ -Sootmaterial bereitgestellt, das vor dem Faserziehen oder beim Faserziehen auf den optischen Mantel aufkollabiert wird.

Ein gattungsgemäßes Verfahren zur Herstellung einer Quarzglas-Vorform für sogenannte Monomodefasern unter Einsatz eines Jacketrohres ist aus der US-A 4,675,040 bekannt. In einem ersten Verfahrensschritt ein Kernstab hergestellt, indem ein Stab aus Kernglas mit einem Mantelrohr umhüllt und verschmolzen wird. Der Kern des so hergestellten Kernstabes weist einen Durchmesser von 8 mm auf, und ist von einem inneren Mantel mit kleinerem Brechungsindex umhüllt, wobei die Differenz der Brechungsindizes als  $\Delta = 0,30$  angegeben wird. In einem zweiten Verfahrensschritt wird der Kernstab von einem Jacketrohr aus undotiertem Quarzglas überfangen, indem dieses auf den Kernstab aufkollabiert wird. Der Verbund aus Kernstab und Überfangrohr bildet eine Quarzglas-Vorform, aus der anschließend die Monomodefaser gezogen wird.

Das Jacketmaterial wird bei diesem Verfahren in Form eines Überfangrohres aus Quarzglas bereitgestellt. Im Fall von synthetischem Quarzglas erfolgt die Herstellung des Jacketrohres üblicherweise dadurch, dass eine Siliziumverbindung, wie zum Beispiel  $\text{SiCl}_4$ , unter Bildung von  $\text{SiO}_2$ -Partikeln oxidiert oder hydrolysiert wird und die  $\text{SiO}_2$ -Partikel schichtweise auf einem Trägerstab abgeschieden werden, dieser anschließend entfernt und das so erhaltene Rohr aus porösem Sootmaterial dichtgesintert wird.

Es hat sich gezeigt, dass die bekannten Jacketrohre den gestiegenen Anforderungen an die optischen Qualitäten der Lichtleitfasern, und insbesondere von Monomodefasern, nicht mehr uneingeschränkt genügen. Insbesondere wird mit zunehmender technischer Bedeutung von Singlemode-Fasern mit sehr geringen

OH-Gehalten (Dämpfung bei 1385 nm < 0,34 dB/km) das Jacketmaterial im Hinblick auf die optischen Eigenschaften immer wichtiger.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Jacketrohr anzugeben, das einerseits kostengünstig herstellbar ist und das andererseits für die Herstellung von Lichtleitfasern mit geringer optischer Dämpfung einsetzbar ist.

Ausgehend von dem eingangs genannten Jacketrohr wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass das Quarzglas des Jacketrohres einen Gehalt an metastabilen OH-Gruppen von weniger als 0,05 Gew.-ppm und einen Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von mindestens 0,05 Gew.-ppm aufweist.

Der OH-Gruppengehalt (Hydroxylgruppengehalt) von synthetisch erzeugtem Quarzglas setzt sich zusammen aus chemisch fest gebundenen OH-Gruppen, die sich durch Tempern des Quarzglases nicht entfernen lassen, und aus chemisch weniger fest gebundenen OH-Gruppen, die durch eine Temperaturbehandlung aus dem Quarzglases „herausgetempert“ werden können. Die letztgenannte Spezies von Hydroxylgruppen werden im Folgenden als „metastabile OH-Gruppen“, und die erstgenannte Spezies als „temperstabile OH-Gruppen“ bezeichnet.

Das erfindungsgemäße Jacketrohr ist im Hinblick auf die beiden Spezies an OH-Gruppen optimiert, wie im Folgenden näher erläutert wird:

1. Es wurde gefunden, dass ein gewisser Gehalt an OH-Gruppen den Transport von Verunreinigungen im Quarzglas (insbesondere durch Diffusion während des Faserziehprozesses) vermindern kann. Dieses Ergebnis ist überraschend, da hydroxylhaltiges Quarzglas gegenüber hydroxylfreiem Quarzglas eine geringere Viskosität aufweist, was üblicherweise die Diffusion von Verunreinigungen in Quarzglas bei hohen Temperaturen erleichtert.

25 Es zeigte sich aber auch, dass diese diffusionshemmende Wirkung der OH-Gruppen nicht eindeutig mit dem Gesamt-Hydroxylgruppengehalt des Quarzglases korrelierbar ist. Es wurde gefunden, dass nur die chemisch fest gebundenen, temperstabilen OH-Gruppen den Transport von Verunreinigungen in Quarzglas wirksam behindern, wohingegen die metastabilen OH-

Gruppen in dieser Hinsicht unwirksam sind. Möglicherweise beruht diese günstige Wirkung der temperstabilen OH-Gruppen darauf, dass diese durch chemische Bindung die Verunreinigungen im Jacketrohr bzw. innerhalb des äußeren Mantelbereichs der Faser zu halten vermögen oder dass vorhandene oder sich beim Faserziehen bildende Defekte durch Wasserstoff oder OH-Gruppen abgesättigt werden und damit nicht mehr für einen Transportmechanismus für Verunreinigungen bereitstehen.

Das erfindungsgemäße Jacketrohr besteht daher aus synthetischem Quarzglas, das eine Konzentration an temperstabilen OH-Gruppen von mindestens 0,05 Gew.-ppm aufweist. Im Sinne dieser Erfindung wird als Gehalt an temperstabiler OH-Gruppen derjenige OH-Gehalt definiert, der nach einem Erhitzen eines Bauteils mit einer Dicke von maximal 10 mm im Quarzglasbauteil verbleibt (Diffusionslänge  $\leq 5$  mm), wenn das Erhitzen bei einer Temperatur von 1040 °C über einem Zeitraum von 48 Stunden und unter Inertgas-spülung erfolgt.

Die Intensität der in der optischen Faser geführten Strahlung nimmt – in Abhängigkeit vom Faserdesign – von Innen nach Außen exponentiell ab. Bei bekanntem Faserdesign ist der Dämpfungsanteil von OH-Gruppen im Jacketmaterial berechenbar. Der noch hinnehmbare Dämpfungsanteil bestimmt die Obergrenze für den Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen im Jacketmaterial.

Temperstabile OH-Gruppen lassen sich nur durch hohen technischen Aufwand aus Quarzglas entfernen. Ein Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von 0,05 Gew.-ppm oder mehr ist mit vertretbarem Aufwand einstellbar.

Das erfindungsgemäße Jacketrohr aus synthetischem Quarzglas zeichnet sich somit dadurch aus, dass es bei den für das Faserziehen typischen Temperatur- und Verformungsprozessen wenig an Verunreinigungen in Richtung an den optischen Mantel und den Kern der Faser abgibt und dass es kostengünstig herstellbar ist.

2. Wie weiter oben erläutert, ist bei bekanntem Faserdesign der Einfluss von OH-Gruppen im Mantelbereich auf die optische Dämpfung der Faser berechenbar. Es hat sich aber überraschend gezeigt, dass sich OH-Gruppen im Jacketrohr auf die Dämpfung der optischen Faser über den theoretisch berechneten Beitrag hinaus ungünstig auswirken können. Weiterhin zeigte sich, dass auch dieser Effekt nicht eindeutig mit dem Gesamt-Hydroxylgruppengehalt des Quarzglas korrelierbar ist, sondern dass sich hierbei nur die chemisch wenig gebundenen, metastabilen OH-Gruppen auswirken. Offensichtlich können diese aufgrund der Faserziehbedingungen in optisch wirksamere Faserbereiche gelangen, wohingegen temperstabile OH-Gruppen in dieser Hinsicht unschädlich sind. Hierbei ist zu beachten, dass bei den für das Faserziehen typischen Temperaturen um 2000°C die in einer Faser vorliegenden Diffusionsstrecken zum Kern kurz sind – zum Beispiel in einer Monomodefaser weniger als 62 µm betragen.

Das erfindungsgemäße Jacketrohr besteht daher aus synthetischem Quarzglas, das eine Konzentration an metastabilen OH-Gruppen von maximal 0,05 Gew.-ppm aufweist. Im Sinne dieser Erfindung wird als Gehalt an metastabiler OH-Gruppen derjenige OH-Gehalt definiert, der aus einem Bauteil aus dem Quarzglas mit einer Dicke von maximal 10 mm durch Erhitzen auf eine Temperatur von 1040 °C über einem Zeitraum von 48 Stunden unter Inertgasspülung ausgetrieben wird.

Metastabile OH-Gruppen lassen sich durch einen – wie in der obigen Definition angegebenen – Tempervorgang relativ einfach aus dem Quarzglas austreiben. Um den Gehalt an metastabilen OH-Gruppen im Quarzglas möglichst gering zu halten, kann auch präventiv die Anwesenheit und der Einbau von metastabilen OH-Gruppen während des Herstellungsprozesses des Jacketrohres vermieden oder unterdrückt werden. Unter der Annahme, dass die Bildung metastabiler OH-Gruppen mit dem Angebot an Wasserstoff oder wasserstoffhaltiger Verbindungen während des Herstellungsprozesses des Jacketrohres einhergeht, besteht zum Beispiel eine geeignete Möglichkeit darin, Wasserstoff oder wasserstoffhaltige Verbindungen weitgehend zu

vermeiden, insbesondere während Heißprozessen, denen das Quarzglas im Verlauf des Herstellungsprozesses unterzogen wird. Andere Möglichkeiten zu aktiven Beseitigung metastabiler OH-Gruppen aus Quarzglas ergeben sich aus der chemischen Verfahrensführung während des Herstellungsprozesses. Als Beispiel hierfür seien beispielsweise Trocknungsverfahren unter Einsatz gasförmiger Trocknungsmittel (Halogene) genannt, wobei diese Verfahren nicht nur den Gehalt an metastabilen OH-Gruppen reduzieren, sondern auch den Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen.

Wesentlich ist, dass sich der Gehalt an metastabilen OH-Gruppen im Quarzglas des Jacketrohres auf relativ kostengünstige Art und Weise gering halten oder auf einen geringen Wert einstellen lässt. Da lediglich der metastabile OH-Gehalt im Hinblick auf die Diffusion der OH-Gruppen problematisch ist, zeichnet sich das erfindungsgemäße Jacketrohr aus synthetischem Quarzglas somit auch dadurch aus, dass es trotz kostengünstiger Herstellung bei den für das Faserziehen typischen Temperatur- und Verformungsprozessen wenig an OH-Gruppen in Richtung an den optischen Mantel und den Kern der Faser abgibt.

Als besonders günstig hat es sich erwiesen, wenn das Quarzglas einen Gehalt an metastabilen OH-Gruppen von weniger als 0,01 Gew.-ppm aufweist. Je Geringer der Gehalt an metastabilen OH-Gruppen ist, um so geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass OH-Gruppen in den optisch besonders relevanten Bereich der Faser gelangen und dort eine Absorption bewirken.

Wie bereits eingangs erläutert, wird der Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen so hoch wie möglich eingestellt, um einerseits von der wirtschaftlicheren Herstellungsweise und von der positiven Wirkung auf den Transport von Verunreinigungen eines OH-reicheren Quarzglases, zu profitieren. Andererseits tragen auch temperstabile OH-Gruppen im Mantelbereich der Faser zu einer Absorption der geführten Lichtwelle bei. Daher ergibt sich eine Obergrenze für den Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen, die festgelegt ist durch den Dämpfungsanteil, den die OH-Gruppen in der optischen Faser verursachen. Die Intensität der in der Fa-

ser geführten Strahlung nimmt im Mantelbereich exponentiell nach außen ab. Je weiter das durch das Jacketrohr bereitgestellte Quarzglas vom Faserkern entfernt ist, um so höher ist der noch hinnehmbare OH-Gehalt. Ein Maß für diese Entfernung des Jacketrohr-Materials vom Faserkern ist das sogenannte  $d_M/d_K$ -

- 5 Verhältnis. Je geringer dieses Verhältnis ist, um so näher rückt das Jacketrohr an den Faserkern heran und um so niedriger ist der noch hinnehmbare Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen. Entscheidend für den noch tolerierbaren Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen ist das an den inneren Mantel eines Kernstabs unmittelbar angrenzende Jacketrohr. Im Regelfall bei Einsatz von nur einem Jacket-
- 10 trohr ist dies das Jacketrohr im Sinne der vorliegenden Erfindung. In Fällen, in denen das Jacketmaterial durch mehrere coaxial zueinander angeordnete Jacketrohre gemäß der Erfindung gebildet wird, ist der Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen des inneren Jacketrohres, das an den inneren Mantel eines Kernstabs unmittelbar angrenzt, entscheidend. Insbesondere bei dem an den inneren Mantel
- 15 angrenzenden Jacketrohr liegt der Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen vorteilhafterweise bei maximal 0,2 Gew.-ppm, vorzugsweise bei maximal 0,1 Gew.-ppm. Ein derartiges Jacketrohr ist auch bei einem  $d_M/d_K$ -Verhältnis von 2 oder weniger noch einsetzbar, ohne dass sich der Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen auf die Faserdämpfung in unzulässiger Weise auswirkt.
- 20 Metastabile OH-Gruppen diffundieren bei den hohen Faserziehtemperaturen im Quarzglas und verursachen dadurch einen gewissen Dämpfungsanteil. Abgesehen davon wirken sich metastabile OH-Gruppen im Mantel der Faser hinsichtlich der dadurch bewirkten Absorption genauso aus wie temperstabile OH-Gruppen im Mantel der Faser. Die oben angegebenen Überlegungen hinsichtlich des maxi-
- 25 malen Gehalts an temperstabilen OH-Gruppen in Abhängigkeit vom  $d_M/d_K$ -Verhältnis gelten daher gleichermaßen auch für den Gesamtgehalt an OH-Gruppen, nämlich an metastabilen OH-Gruppen und an temperstabilen OH-Gruppen. Deren Gehalt beträgt zusammen vorteilhaft maximal 0,2 Gew.-ppm vorzugsweise maximal 0,1 Gew.-ppm beträgt.
- 30 Das erfindungsgemäße Jacketrohr aus synthetisch hergestelltem Quarzglas wird entweder eingesetzt, um daraus eine Vorform herzustellen, aus der die optische



Faser gezogen wird, oder es wird in koaxialer Anordnung mit einem sogenannten „Kernstab“, der ein Kernglas aufweist, das von einem inneren Mantel umhüllt ist, während des Faserziehens auf diesen kollabiert. Das zuletzt genannte Verfahren wird in der Literatur als „ODD-Verfahren“ (Overclad During Drawing) bezeichnet.

- 5 Sowohl beim Einsatz zur Herstellung einer Vorform, als auch beim Einsatz in einem „ODD-Verfahren“ wird zur Erzeugung des erforderlichen Materials ein erfindungsgemäßes Jacketrohr eingesetzt oder es werden hierfür mehrere Jacketrohre gemäß der Erfindung verwendet.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Jacketrohr ein Verhältnis von Außendurchmesser zu Innendurchmesser im Bereich zwischen 2 und 8, vorzugsweise zwischen 4 und 6 auf. Ein derartiges Jacketrohr ist aufgrund seiner Wandstärke und dem vergleichsweise geringem Innendurchmesser dazu geeignet, das gesamte erforderliche Mantelmaterial (Außenmantel) einer Faser aufzubringen. Die Bereitstellung des gesamten äußeren Mantels in Form eines einzigen Jacketrohres hat im wesentlichen wirtschaftliche Vorteile, da die Herstellung des Rohres  
15 in einem Arbeitsgang erfolgen kann, und es werden Grenzflächen im Mantelbereich vermieden.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

### Beispiel 1

#### Abscheideprozess

- 25 Es wird ein poröser Sootkörper durch Außenabscheidung anhand eines üblichen OVD-Verfahrens ohne Zusatz eines Dotierstoffs hergestellt. Hierzu werden auf einem um seine Längsachse rotierenden Träger durch Hin- und Herbewegung einer Reihe paralleler Abscheidebrenner schichtweise Sootpartikel abgeschieden, wobei den Abscheidebrennern jeweils  $\text{SiCl}_4$  zugeführt und in einer Brennerflamme in Gegenwart von Sauerstoff zu  $\text{SiO}_2$  hydrolysiert wird.

### Dehydratationsbehandlung

Nach Beendigung des Abscheideverfahrens und Entfernen des Trägers wird ein Sootrohr erhalten, das zum Entfernen herstellungsbedingt eingebrachter Hydroxylgruppen einer Dehydratationsbehandlung unterworfen wird. Hierzu wird das

- 5 Sootrohr in vertikaler Ausrichtung in einen Dehydratationsofen eingebracht und zunächst bei einer Temperatur im Bereich von 800°C bis etwa 950°C in einer chlorhaltigen Atmosphäre behandelt. Die Behandlungsdauer beträgt sechs Stunden. Dadurch wird eine Hydroxylgruppenkonzentration von etwa 0,2 Gew.-ppm erreicht.

### Verglasen

Das so behandelte Sootrohr wird in einem Verglasungsofen bei einer Temperatur im Bereich um 1350 °C verglast, so dass ein Jacketrohr mit der gewünschten Wandstärke erhalten wird, das über den radialen Querschnitt unverändert einen homogenen OH-Gehalt von etwa 0,2 Gew.-ppm aufweist.

### 15 Formen, Bearbeiten und Probenherstellung

Die Außenwandung des so hergestellten Jacketrohres aus synthetischem Quarzglas wird mittels Umfangsschleifer, der mit einem #80 Schleifstein bestückt ist, grob geschliffen, wodurch der vorgegebene Soll-Außendurchmesser im wesentlichen erhalten wird. Die innere Oberfläche wird mittels einer Honmaschine, die mit einem #80 Schleifstein bestückt ist, poliert. Der Politurgrad wird fortlaufend erhöht, indem die Schleifsteine ausgewechselt werden, wobei die Endbehandlung mit einem #800 Schleifstein erfolgt.

- 25 Die Außenfläche des Jacketrohres wird dann mittels eines NC-Umfangsschleifers geschliffen. Nachdem sichergestellt ist, dass das Jacketrohr auf eine Wandstärke innerhalb eines vorgegebenen Toleranzbereiches gefertigt ist, wird von dem Jacketrohr eine Messprobe in Form einer Ringscheibe mit einer Dicke von 10 mm abgetrennt, anhand der nachfolgend der Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen im Quarzglas ermittelt wird. Das Jacketrohr und die Ringscheibe werden anschließend in einer Flußsäure-haltigen Ätzlösung kurz geätzt.

Das Jacketrohr hat einen Außendurchmesser von 150 mm und einem Innendurchmesser von 50 mm und eine Länge von 2500 mm.

#### Temperbehandlung

- 5 Zur weiteren Reduzierung des Gehalts an metastabilen OH-Gruppen wird das Jacketrohr einer Temperbehandlung bei einer Temperatur von 1040 °C während einer Dauer von 200 Stunden unter Stickstoffspülung unterworfen. Bei bekanntem Diffusionskoeffizienten der metastabilen OH-Gruppen in Quarzglas wäre es möglich, deren Gehalt im Jacketrohr nach der Temperbehandlung rechnerisch zu ermitteln. Wie im Folgenden näher erläutert, wird im Ausführungsbeispiel für diesen Zweck die Ringscheibe eingesetzt, indem diese derselben Vorbehandlung unterzogen wird, wie das Jacketrohr.

#### Ergebnisse der Messungen des OH-Gehalts

- 15 Anschließend werden die OH-Gehalte im Jacketrohr und in der Messprobe spektroskopisch ermittelt, indem über die gesamte Wandstärke von jeweils ca. 50 mm gemessen wird. Die Messstelle beim Jacketrohr liegt dabei mittig zu den beiden Rohrenden. Die Messergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Da spektroskopisch nicht zwischen metastabilen OH-Gruppen und temperstabilen OH-Gruppen unterschieden werden kann, ergibt die durchgeführte Messung als Ergebnis den Gesamtgehalt an OH-Gruppen im Jacketrohr und in der Ringscheibe – jeweils gemittelt über die Wandstärke. Infolge der größeren Diffusionslänge weist das Jacketrohr (mit einem Diffusionsweg von etwa 25 mm) mit 0,120 Gew.-ppm gegenüber der Ringscheibe (mit einem Diffusionsweg von 5 mm) einen etwas höheren Gesamtgehalt an OH-Gruppen auf.

- 25 Demgegenüber konnte der OH-Gehalt der Ringscheibe bis auf 0,090 Gew.-ppm gesenkt werden. Da die Ringscheibe nach der Temperbehandlung gemäß obiger Definition des metastabilen OH-Gehalts (Temperatur = 1040°C, Behandlungsdauer > 48 h, Diffusionsweg  $\leq$  5 mm, Inertgasspülung) keinen messbaren Gehalt an metastabilen OH-Gruppen mehr enthält, muss der gemessene OH-Gehalt von 0,090 Gew.-ppm vollständig in Form temperstabiler OH-Gruppen vorliegen. Da

temperstabile OH-Gruppen sich durch Tempern nicht beseitigen lassen, bedeutet dies, dass auch das Jacketrohr einen mittleren Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von 0,090 Gew.-ppm aufweist und dass die Differenz zu dem im Jacketrohr gemessenen Gesamtgehalt an OH-Gruppen den noch im Jacketrohr vorhandenen Gehalt an metastabilen OH-Gruppen angibt, der somit bei 0,03 Gew.-ppm liegt.

Es zeigt sich somit, dass durch die Dehydratationsbehandlung bei vertretbarem Energie- und Zeitaufwand im Quarzglas des Jacketrohres ein Gesamt-Hydroxylgruppengehalt eingestellt werden kann, der einerseits einen nicht zu hohen aber ausreichenden Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen beinhaltet und aus dem andererseits durch eine zusätzliche Temperbehandlung metastabile OH-Gruppen soweit entfernt werden können, dass sich unter Einsatz des Jacketrohres eine optische Faser mit geringer Dämpfung herstellen lässt.

#### Einsatz des erfindungsgemäßen Jacketrohres

Das erfindungsgemäßen Jacketrohr wird zur Herstellung einer optischen Faser eingesetzt, indem das Jacketrohr mit Innendurchmesser von 50 mm beim Faserziehen in einem ODD-Verfahren auf einen Kernstab aufkollabiert wird. Hierbei wird der Kernstab in das Jacketrohr eingesetzt und darin so fixiert, dass seine Mittelachse mit derjenigen des Jacketrohres übereinstimmt. Die beiden Enden des so erhaltenen Verbundes werden mit einem Dummy-Material aus Quarzglas verbunden und der Verbund wird in einen vertikal orientierten, elektrisch beheizten Faserziehofen von der Oberseite her eingeführt und mit dem unteren Ende beginnend bei einer Temperatur um 2180°C zonenweise erweicht und aus dem erweichten Bereich eine Faser mit einem Außendurchmesser von 125 µm abgezogen. Dabei wird in dem zwischen Kernstab und Quarzglas-Zylinder verbleibenden Spalt von etwa 1 mm ein Unterdruck im Bereich zwischen 200 mm und 1000 mmAq aufrechterhalten.

Die so erhaltene optische Faser mit einem Durchmesser von 125 µm zeichnet sich durch eine optische Dämpfung um 0,30 dB/km bei einer Wellenlänge von 1,385 µm aus.

**Beispiel 1b**

In einer Abwandlung des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensablaufs wird ein zweites, inneres Jacketrohr in gleicher Art und Weise hergestellt und behandelt, wie dies oben beschrieben ist. Das innere Jacketrohr wird nach der Temperbe-  
5 handlung auf einen Außendurchmesser von 49 mm und einen Innendurchmesser von ca. 16 mm elongiert und in einem separaten Verfahrensschritt auf einen Kernstab mit einem Außendurchmesser von 15 mm aufkollabiert. Der mit dem inneren Jacketrohr ummantelte Kernstab weist danach einen Außendurchmesser  
10 von 48 mm auf, und er wird anschließend mittels des äußeren Jacketrohres mit Innendurchmesser von 50 mm beim Faserziehen in einem ODD-Verfahren überfangen und dabei gleichzeitig zu einer Faser gezogen, wie dies anhand Beispiel 1 erläutert ist.

**15 Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel zu Beispiel 1)**

Es wird ein poröser Sootkörper durch Außenabscheidung gemäß Beispiel 1 hergestellt, dehydratisiert, verglast, geformt und oberflächenbearbeitet. Das so erhaltene Jacketrohr hat einen Außendurchmesser von 150 mm und einem Innendurchmesser von 50 mm und eine Länge von 2500 mm. Aus dem Jacketrohr wird  
20 eine Ringprobe entsprechend Beispiel 1 entnommen. Die Messungen des OH-Gehalts im Quarzglas des Jacketrohres und in der Ringscheibe ergeben über den radialen Querschnitt jeweils einen homogenen OH-Gehalt von etwa 0,2 Gew.-ppm. Die Ringscheibe wird anschließend der in Beispiel 1 angegebenen Temperbehandlung unterzogen, das Jacketrohr jedoch nicht.

**25 Ergebnisse der Messungen des OH-Gehalts**

Infolge der Temperbehandlung konnte der OH-Gehalt der Ringscheibe bis auf 0,090 Gew.-ppm gesenkt werden. Da die Ringscheibe nach der Temperbehandlung gemäß obiger Definition des metastabilen OH-Gehalts (Temperatur =  
1040°C, Behandlungsdauer > 48 h, Diffusionsweg  $\leq$  5 mm, Inertgasspülung) kei-  
30 nen messbaren Gehalt an metastabilen OH-Gruppen mehr enthält, muss der ge-

- 5 messene OH-Gehalt von 0,090 Gew.-ppm vollständig in Form temperstabiler OH-Gruppen vorliegen. Da temperstabile OH-Gruppen sich durch Tempern nicht beseitigen lassen, gibt die Differenz zum Gesamt-Hydroxylgruppengehalt vor dem Tempern (0,2 Gew.-ppm) den durch das Tempern entfernten Gehalt an metastabilen OH-Gruppen an. Dieser Wert, der 0,11 Gew.-ppm beträgt, entspricht somit dem Gehalt an metastabilen OH-Gruppen im nicht getemperten Jacketrohr.

#### Einsatz des Jacketrohres

- 10 Das Jacketrohr nach Beispiel 2 wird in gleicher Art und Weise wie oben anhand Beispiel 1 beschrieben als Halbzeug zur Herstellung einer optischen Faser eingesetzt, indem es in einem ODD-Verfahren auf einen Kernstab aufkollabiert wird. Der Kernstab weist einen Außendurchmesser von 48 mm auf. Das übrige Mantelmaterial wird von dem Jacketrohr bereitgestellt. Die so erhaltene optische Faser mit einem Durchmesser von 125 µm hat eine optische Dämpfung von als 0,43 dB/km bei einer Wellenlänge von 1,385 µm.

15

### **Beispiel 3**

#### Abscheideprozess

- 20 Es wird ein poröser Sootkörper durch Flammenhydrolyse von  $\text{SiCl}_4$  ohne Zusatz eines Dotierstoffs mittels des OVD-Verfahrens hergestellt, wie dies anhand Beispiel 1 beschrieben ist. Nach Abschluss des Abscheideverfahrens wird der Trägerstab entfernt. Aus dem so erhaltenen Sootrohr, das eine Dichte von etwa 25 % der Dichte von Quarzglas aufweist, wird ein transparentes Jacketrohr anhand des nachfolgend beispielhaft erläuterten Verfahrens hergestellt:

#### Dehydratationsbehandlung

- 25 Das Sootrohr wird zum Entfernen herstellungsbedingt eingebrachter Hydroxylgruppen einer Dehydratationsbehandlung unterworfen. Hierzu wird das Sootrohr in vertikaler Ausrichtung in einen Dehydratationsofen eingebracht und zunächst

bei einer Temperatur um 900°C in einer chlorhaltigen Atmosphäre behandelt. Die Behandlungsdauer liegt bei etwa acht Stunden. Die Gesamtkonzentration an Hydroxylgruppen im Sootrohr beträgt danach weniger als 0,08 Gew.-ppm.

#### Vorbehandlung

- 5    Anschließend wird das Sootrohr in einen Verglasungssofen mit vertikal orientierter Längsachse eingebracht und dabei – wenn auch kurzzeitig – der offenen Atmosphäre ausgesetzt. Dadurch wird das Sootrohr erneut mit Hydroxylgruppen kontaminiert, die in das Quarzglas gelangen und dort metastabile OH-Gruppen bilden können. Um metastabile OH-Gruppen zu beseitigen wird das Sootrohr innerhalb des Verglasungssofens einer Vorbehandlung unterworfen.

Hierzu wird der Verglasungssofen zunächst mit Stickstoff gespült, dann der Ofen-Innendruck auf 0,1 mbar verringert und anschließend aufgeheizt. Das Sootrohr wird mit dem unteren Ende beginnend dem Heizelement (Länge: 600 mm) mit einer Zufuhrgeschwindigkeit von 10 mm/min kontinuierlich von oben nach unten

15    zugeführt. Dabei stellt sich bei einer Temperatur des Heizelements von 1200°C auf der Oberfläche des Sootrohres eine Maximaltemperatur von etwa 1180°C ein. Der Innendruck innerhalb des Verglasungssofens wird durch fortlaufendes Evakuieren auf 0,1 mbar gehalten.

Durch diese zonenweise Vakuum- und Temperaturbehandlung des Sootrohres innerhalb des Verglasungssofens wird eine Freisetzung metastabiler OH-Gruppen vor dem anschließenden Verglasen erreicht, wie im Folgenden noch näher erläutert wird.

#### Verglasen

- 25    Das Verglasen erfolgt in direktem Anschluss an die beschriebene Vorbehandlung im selben Verglasungssofen, indem das Sootrohr nun in umgekehrter Richtung, das heißt, mit dem oberen Ende beginnend, dem Heizelement mit einer Zufuhrgeschwindigkeit von 10 mm/min kontinuierlich von unten nach oben zugeführt und darin zonenweise erhitzt wird. Die Temperatur des Heizelements wird auf 1600°C voreingestellt, wodurch sich auf der Oberfläche des Sootrohres eine Maximal-

temperatur von etwa 1580°C ergibt. Der Innendruck innerhalb des Verglasungs-  
ofens wird beim Verglasen durch fortlaufendes Evakuieren bei 0,1 mbar gehalten.  
Das durch das Verglasen erhaltene Jacketrohr weist einen Außendurchmesser  
von 180 mm, einen Innendurchmesser von 50 mm und eine Länge von 2500 mm  
auf.

### Elongieren

In einem anschließenden Verfahrensschritt wird das Jacketrohr in einem elek-  
trisch beheizten Ofen unter Inertgasatmosphäre bei geregelter Innendruck auf  
einen Außendurchmesser von 90 mm und einen Innendurchmesser von 30 mm  
elongiert. Ein geeignetes Elongierverfahren ist beispielsweise in der  
DE-A 195 36 960 beschrieben. Beim Elongieren wird das Jacketrohr in geeignete  
Produktionslängen unterteilt, in diesem Fall in Teillängen von 2 m.

### Ergebnisse der Messungen des OH-Gehalts

Anschließend wird der Hydroxylgruppengehalt des Jacketrohres nach dem Elon-  
gieren ermittelt. Hierzu wird von einem Ende des Rohres eine ringförmige Probe  
(Ringscheibe) entnommen und an jeweils neun über den Umfang der Probe  
gleichmäßig verteilten Messstellen (Messabstand = 5 mm) der OH-Gehalt spek-  
troskopisch gemessen. Es wurde ein mittlerer OH-Gehalt von 0,09 Gew.-ppm ge-  
messen, der mit dem über die gesamte Länge des Jacketrohres gemessenen,  
integrierten OH-Gehalt im Wesentlichen übereinstimmt.

Um den Anteil an metastabilen OH-Gruppen an dem gemessenen Gesamt-  
Hydroxylgruppengehalt zu ermitteln, wird die Ringscheibe einer Temperbehand-  
lung unterzogen, wie sie oben anhand Beispiel 1 erläutert ist. Die darauf folgende  
Messung des OH-Gehalts ergab eine Differenz gegenüber dem Wert vor dem  
Tempern von 0,02 Gew.-ppm, was in etwa dem Anteil an metastabilen OH-  
Gruppen im Jacketrohr entspricht (siehe Tabelle 1, Beispiel 3).

Da beim Elongieren das Jacketrohr nur kurzzeitig aufgeheizt wird, was sich auf  
den OH-Gehalt kaum auswirkt, stimmen die im elongierten Jacketrohr ermittelten  
OH-Gehalte mit denen vor dem Elongieren im Wesentlichen überein.



Einsatz des erfindungsgemäßen Jacketrohres

Das erfindungsgemäße Jacketrohr wird zur Herstellung einer Vorform für eine optische Faser eingesetzt. Hierzu wird es auf einen Kernstab aufkollabiert und aus der Vorform mittels eines üblichen Ziehverfahrens eine optische Faser mit einem

5 Durchmesser von 125  $\mu\text{m}$  gezogen, die sich durch eine optische Dämpfung von weniger als 0,30 dB/km bei einer Wellenlänge von 1,385  $\mu\text{m}$  auszeichnet.

Tabelle 1

Bsp. Nr.	Probe	Außen- ⊙ [mm]	Innen- ⊙ [mm]	Länge [mm]	Dehydratations- Behandlung			Vor- Behandlung		Meta- stabiler OH-Gehalt [Gew.- ppm]	Temper- stabiler OH- Gehalt [Gew.- ppm]	Gesamt- OH-Gehalt [Gew.- ppm]
					Atm.	t [h]	T [°C]	t [h]	T [°C]			
1	Jacketrohr	150	50	2500	Cl <sub>2</sub>	6	800- 1000	200	1040	0,03	0,09	0,12
	Ringscheibe	150	50	10						0,0	0,09	0,09
2	Jacketrohr	150	50	2500	Cl <sub>2</sub>	6	800- 1000	-	-	0,11	0,09	0,200
	Ringscheibe	150	50	10				200	1040	0,0	0,09	0,09
3	Jacketrohr	90 (180)	30 (50)	2000 (2500)	Cl <sub>2</sub>	8	900	1	1180	0,02	0,07	0,09
	Ringscheibe	90	30	10	Cl <sub>2</sub>	8	900	1	1180	0,0	0,07	0,07

Außen-⊙ = Außendurchmesser; Innen-⊙ = Innendurchmesser; Atm. = Atmosphäre während der Dehydratationsbehandlung

t = Dauer der Behandlung; T = Temperatur während der Behandlung

### Patentansprüche

1. Jacketrohr aus synthetisch hergestelltem Quarzglas als Halbzeug für die Erzeugung einer äußeren Mantelglasschicht einer optischen Faser, dadurch gekennzeichnet, dass das Quarzglas einen Gehalt an metastabilen OH-Gruppen von weniger als 0,05 Gew.-ppm und einen Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von mindestens 0,05 Gew.-ppm aufweist.
2. Jacketrohr nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Quarzglas einen Gehalt an metastabilen OH-Gruppen von weniger als 0,01 Gew.-ppm aufweist.
3. Jacketrohr nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Quarzglas einen Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von maximal 0,2 Gew.-ppm, vorzugsweise von maximal 0,1 Gew.-ppm aufweist.
4. Jacketrohr nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an metastabilen OH-Gruppen und an temperstabilen OH-Gruppen zusammen maximal 0,2 Gew.-ppm, vorzugsweise maximal 0,1 Gew.-ppm beträgt.
5. Jacketrohr nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Verhältnis von Außendurchmesser zu Innendurchmesser im Bereich zwischen 2 und 8, vorzugsweise zwischen 4 und 6 aufweist.

## **Jacketrohr aus synthetisch hergestelltem Quarzglas**

### **Zusammenfassung**

Jacketrohre aus synthetisch hergestelltem Quarzglas als Halbzeug für die Erzeugung einer äußeren Mantelglasschicht einer optischen Faser sind allgemein bekannt. Die Erfindung betrifft eine Verbesserung eines Jacketrohres im Hinblick auf eine kostengünstige Herstellbarkeit und Eignung als Halbzeug für Lichtleitfasern mit geringer optischer Dämpfung. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Jacketrohr, bei dem das Quarzglas einen Gehalt an metastabilen OH-Gruppen von weniger als 0,05 Gew.-ppm und einen Gehalt an temperstabilen OH-Gruppen von mindestens 0,05 Gew.-ppm aufweist.